



(19)

(11) Publication number:

Generated Document.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 11370645

(51) Intl. Cl.: C09K 3/00 C08L101  
C11D 1/88 C11D 1/  
C11D 17/00

(22) Application date: 27.12.99

(30) Priority:

(43) Date of application 03.07.01  
publication:(84) Designated  
contracting states:

(71) Applicant: LION CORP

(72) Inventor: MARUYAMA TAK/  
SHIMIZU YOSHIO  
KOMATSU MASAI

(74) Representative:

(54) ANTIFOULING  
COMPOSITION

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an aqueous antifouling composition capable of exhibiting antifouling properties by allowing an active ingredient present in the composition system to be adsorbed on an objective surface while preventing the active ingredient from being flowed out by rinse even in a washing step accompanied by the rinse with water.

**SOLUTION:** This aqueous antifouling composition contains an amphoteric polyelectrolyte. The amphoteric polyelectrolyte contains a quarternary ammonium group or a tertiary

amino group. The aqueous antifouling composition is a detergent composition for a hard surface. The method of antifouling treatment is characterized in that the amphoteric polyelectrolyte is adsorbed on the surface, and the resultant surface is brought into contact with water to form a water screen.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181601

(P2001-181601A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 K 3/00	1 1 2	C 0 9 K 3/00	1 1 2 Z 4 H 0 0 3
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	4 H 0 2 0
C 0 9 K 3/18		C 0 9 K 3/18	4 J 0 0 2
C 1 1 D 1/88		C 1 1 D 1/88	4 J 0 3 8
1/90		1/90	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-370645

(22) 出願日 平成11年12月27日 (1999. 12. 27)

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 丸山 貴信

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 清水 喜雄

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 100059959

弁理士 中村 稔 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 水で濯ぎをともしようような洗浄工程においても、組成系中にある有効成分が、濯ぎによって流されず、対象面に吸着して防汚性を発現する水性防汚組成物を提供すること。

【解決手段】 両性高分子電解質を含有する水性防汚組成物。両性高分子電解質が、第4級アンモニウム基、又は第3級アミノ基を含有する。この水性防汚組成物は、硬表面用洗浄剤組成物である。両性高分子電解質を表面に吸着させた後、水と接触させて、水膜を形成させることを特徴とする防汚処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 両性高分子電解質を含有する水性防汚組成物。

【請求項2】 両性高分子が第4級アンモニウム基、又は第3級アミノ基を有する請求項1に記載の水性防汚組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の水性防汚組成物を含有する硬表面用洗浄剤組成物。

【請求項4】 両性高分子電解質を表面に吸着させた後、水と接触させて、水膜を形成させることを特徴とする防汚処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性防汚組成物に関するものである。より具体的には、かかる水性防汚組成物を含有する硬表面用洗浄剤組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、硬表面などに対する防汚性を高める組成物が開発されている。例えば、浴槽や流し台などの表面は、皮脂やスカム等の汚れがつきやすく、特に浴槽は、喫水面への汚れの吸着が多く、水を抜いた後の喫水面のざらつきが著しい。また、水をぬいてから長時間放置した場合、吸着した汚れが落ちづらくなるため、変色の原因になったり、ざらつきが残る場合もある。このようなことから、種々の表面に対する防汚性を高める開発がなされている。これに関連する文献として、特開平6-279687号公報には、ポリフルオロアルキル基含有の(メタ)アクリレートが重合した単位、ブロック化されたイソシアネート基含有の(メタ)アクリレートが重合した単位及びポリオキシアルキレン鎖含有の(メタ)アクリレートが重合した単位を有する重合体が開示されている。また、特開平8-41416号公報には、フッ素系共重合体と水溶性ポリエーテル変性シリコンオイルを配合してなるフッ素樹脂塗料用組成物が開示されている。また、特開平11-21511号公報には、アクリルシリコンと光触媒性酸化物を含有する表面層を形成している光触媒性親水性部材が開示されている。

【0003】また、特開平6-17007号公報には、マクロモノマー、長鎖ポリヒドロキシ化合物、及び有機イソシアネートを反応させて得られるポリウレタンプレポリマーと多官能有機アミノ化合物とから得られる水性艶出し組成物が開示されており、特開平9-137119号公報には、ポリオール、アルコキシシラン、アルキルシリケート及びポリイソシアネートが配合された非汚染塗料組成物が開示されている。更に、特開平9-273079号公報には、濡れた状態にある繊維製品に適用される防汚剤組成物であって、当該防汚剤組成物を適用後水で濯がずそのまま乾燥するポリマーを含有する防汚剤組成物が開示されており、特開平10-7742号公報には、フルオロシリコンオ

リゴマーを含有する機能性付与剤が開示されている。このように、防汚剤組成物については種々の開発がなされているが、例えば、浴槽や流し台などの表面を処理する防汚剤組成物としては、水で濯ぎを行った後防汚性が付与されるのみならず、入浴時や炊事の際の水では有効成分が流れ落ちず、防汚機能を発揮し、入浴後にお湯を抜いたときにざらつきがなく、その有効成分はその後の洗浄剤を用いた洗浄により脱離されて、再度新しい有効成分膜が形成されることが望まれる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水で濯ぎをともなうような洗浄工程においても、組成系中にある有効成分が、濯ぎによって流されず、対象面に吸着して防汚性を発現する水性防汚組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、かかる水性防汚組成物を含有する硬表面用洗浄剤組成物を提供することを目的とする。更に、本発明は、上記のような防汚性が発揮されるような防汚処理方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の高分子を水性汚染組成物中に含有させることにより上記課題を解決するに至った。即ち、本発明は、両性高分子電解質を含有する水性防汚組成物を提供する。また、本発明は、かかる水性防汚組成物を含有する硬表面用洗浄剤組成物を提供する。また、本発明は、両性高分子電解質を表面に吸着させた後、水と接触させて、水膜を形成させることを特徴とする防汚処理方法を提供する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】まず、本発明に用いられる両性高分子電解質としては、例えば、アニオン性ビニルモノマー単位(a)とカチオン性ビニルモノマー単位(b)とを共重合したものが挙げられる。また、それ以外のモノマー単位として、更に、疎水性ビニルモノマー単位(c)、非イオン性の親水性モノマー単位(d)を用いて共重合した両性高分子電解質であってもよい。更に、本発明における両性高分子電解質は、同一モノマー中に、カチオン基とアニオン基を有するモノマーからなってもよく、これは、上記モノマー単位(c)及び/又は(d)を含んでもよい。アニオン性ビニルモノマー単位(a)としては、例えば、カルボキシル基含有ビニルモノマー及びスルホン基含有ビニルモノマーが挙げられる。カルボキシル基含有モノマー単位的具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、3-ブテン酸、3-メチル-ブテン酸、4-ペンテン酸、4-メチル-4-ペンテン酸、5-ヘキセン酸、5-メチル-5-ヘキセン酸、8-オクテン酸、8-メチル-8-オクテン酸、11-ドデケン酸、11-メチル-11-ドデケン酸、15-ヘキサデケン酸、15-メチル-15-ヘキサデケン酸等が挙げられる。また、スルホン基含有モノマー単位的具体例としては、アクリルアミドメタ

ンスルホン酸、アクリルアミドエタンスルホン酸、メタ  
ンスルホン酸アクリレート、エタンスルホン酸アクリレ  
ート、アクリルアミドプロパンスルホン酸、2-アクリル  
アミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルア  
ミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-  
n-ブタンスルホン酸等が挙げられる。また、これらのカル  
ボキシル基及びスルホン基としては、酸型のみでなく、  
その塩が含まれる。また、その塩を単独あるいは、酸型  
と併用して共重合してもよい。カルボキシル基含有モノ  
マー又はスルホン基含有モノマーの塩としては、それぞ  
れのアルカリ金属塩、アンモニウム、トリエチルアミン、  
トリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられ  
る。また、得られる共重合体のカルボキシル基又はスル  
ホン基含有モノマー単位をアルカリ剤で中和して本発明  
の高分子としてもよい。なお、本発明の両性高分子電解  
質においては、アニオン性ビニルモノマー単位 (a)  
が、3~80質量%含まれているのが好ましく、より好  
ましくは5~70質量%であり、さらに好ましくは10  
~65質量%である。

【0007】また、カチオン性ビニルモノマー単位  
(b)としては、3級アミノ基又は4級アンモニウム基  
を有するカチオン性ビニルモノマーが挙げられる。この  
モノマーのカウンターアニオンとしてはハロゲン、硫酸  
化物、磷酸、クエン酸等が好ましく、より好ましくは塩  
化物、臭化物である。具体的には、塩化ジメチルアミノ  
エチルアクリレート、塩化ジメチルアミノエチルメタ  
アクリレート、塩化ジメチルアミノエチルアクリルアミ  
ド、塩化ジエチルアミノエチルアクリレート、塩化ジエ  
チルアミノエチルメタアクリレート、塩化ジエチルアミ  
ノエチルアクリルアミド、塩化ジメチルアミノプロピル  
アクリレート、塩化ジメチルアミノプロピルメタアクリ  
レート、塩化ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、  
塩化トリメチルアミノエチルアクリレート、塩化トリメ  
チルアミノエチルメタアクリレート、塩化トリメチルア  
ミノプロピルアクリレート、塩化トリメチルアミノプロ  
ピルメタアクリレート、塩化トリエチルアミノエチルア  
クリレート、塩化1-トリメチルアミノ-2-ヒドロキシ  
プロピルメタアクリレート、[3-(メタアクリルアミノ)  
プロピル]トリメチルアンモニウムクロライド等が挙げ  
られる。なお、本発明の両性高分子電解質においては、  
カチオン性ビニルモノマー単位 (b)が、20~97質  
量%含まれているのが好ましく、より好ましくは30~

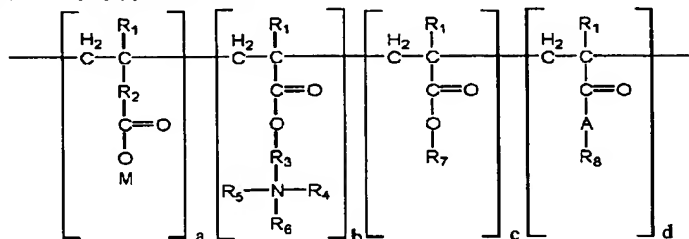
95質量%であり、さらに好ましくは35~90質量%  
である。

【0008】疎水性ビニルモノマー単位 (c)として  
は、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチ  
ルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリ  
レート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリ  
レート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘ  
キシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、  
デシルアクリレート、デシルメタクリレート、2-ヒドロ  
キシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリ  
レート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロ  
キシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルア  
クリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-  
ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒ  
ドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート等が挙  
げられる。なお、本発明の両性高分子電解質において  
は、疎水性ビニルモノマー単位 (c)が、0~25質量  
%含まれているのが好ましく、より好ましくは0~20  
質量%である。

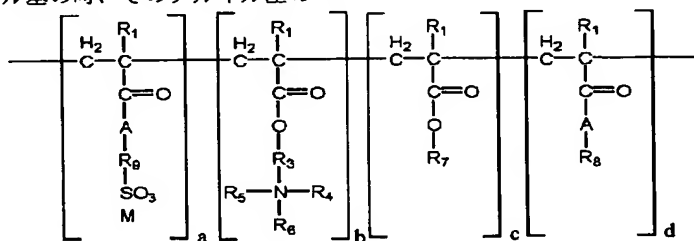
【0009】非イオン性の親水性モノマー単位 (d)と  
しては、アクリルアミド、メタクリルアミド、ポリエチ  
レングリコールアクリレート (エチレンオキシドの重合  
度1~30)、ポリエチレングリコールメタクリレート  
(エチレンオキシドの重合度1~30)、メトキシポリ  
エチレングリコールアクリレート (エチレンオキシドの  
重合度2~30)、メトキシポリエチレングリコールメ  
タクリレート (エチレンオキシドの重合度2~30)等  
が挙げられる。なお、本発明の両性高分子電解質におい  
ては、非イオン性の親水性モノマー単位 (d)が、0~  
25質量%含まれているのが好ましく、より好ましくは  
0~20質量%である。

【0010】本発明における両性高分子電解質は、上記  
(a)~(d)成分のランダム (コ)ポリマー又はブロ  
ック (コ)ポリマーであってもよい。本発明における両  
性高分子電解質の具体例としては、以下の化合物 (a  
1)及び (a2)が挙げられる。なお、化合物 (a1)  
は、アニオン性ビニルモノマーのアニオン基がカルボキ  
シル基である化合物であり、化合物 (a2)は、アニオン  
性ビニルモノマーのアニオン基がスルホン基である化  
合物である。

【0011】化合物 (a1)



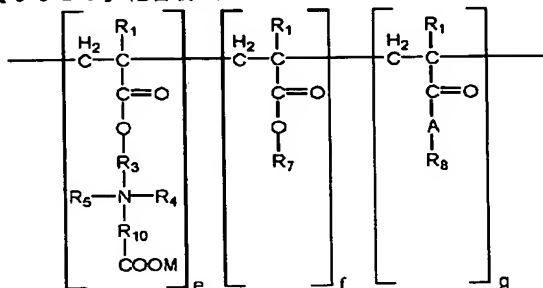
【0012】ここで各モノマー単位中の $R_1$ は水素、あるいは $C_1 \sim C_3$ のアルキル鎖を示す。(a)アニオン性ビニルモノマー単位の $R_2$ は $C_6 \sim C_{15}$ のアルキル基を示し、Mは水素、アルカリ金属塩又はアンモニウム誘導体を示し、あるいはこれらの混合物を示す。カチオン性ビニルモノマー単位の $R_3$ は $C_1 \sim C_{15}$ の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基又はアルケニレン基、あるいは $C_6$ のシクロヘキシル基、フェニル基を示す。 $R_4$ 、 $R_5$ は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基あるいはヒドロキシアルキル基を示し、 $R_6$ は水素又は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を示す。 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ が同時にアルキル基の時、そのアルキル基の\*



【0014】ここで各モノマー単位の、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、A及びMは化合物(a1)の場合と同一であり、 $R_9$ は $C_1 \sim C_{15}$ の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基又はアルケニレン基を示し、炭素鎖状に水酸基を1つ以上含んでも良い。上記化合物(a1)及び(a2)の組成比a、b、c、dは $(a+b)/(c+d)$ が100~50/0~50質量%を示すのが好ましく、より好ましくは100~60/0~40質量%である。 $a/b$ の比は20~80/80~20モル%であるのが好ましく、より好ましくは30~60/60~30モル%である。cとdはそれぞれ0~25質量%を示すのが好ましく、より好ましくは0~20質量%である。

【0015】また、同一モノマー中に、カチオン基とアニオン基を有するモノマーからなる両性高分子電解質としては、次の化合物(a3)及び(a4)が挙げられる。

【0016】化合物(a3)

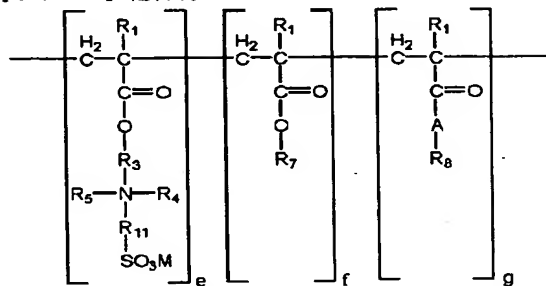


【0017】ここで各モノマー単位の、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、A及び、Mは化合物(a1)の場合と同一であり、 $R_{10}$ は $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基、又は水酸基を1つ以上含む構造を有していても良い。

\*長さは同じでも、異なっても良い。(c)疎水性ビニルモノマー単位の $R_7$ は $C_1 \sim C_{15}$ の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基又はアルケニレン基、あるいは $C_6$ のシクロヘキシル基、フェニル基を示す。(d)非イオン性の親水性モノマー単位のAは酸素原子又はNHを示し、 $R_8$ はAがNHの時には水素原子であり、 $R_8$ はAが酸素の時には、 $(CH_2CH_2O)_nB$ で示される。ここで、nが1の時にはBは水素原子であり、nが2以上30以下の時にはBは水素原子又は $CH_3$ を示す。

【0013】化合物(a2)

20 【0018】化合物(a4)



30 ここで各モノマー単位の、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、A及びMは化合物(a1)の場合と同一であり、 $R_{11}$ は $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基、又は水酸基を1つ以上含む構造を有していても良い。

【0019】上記化合物(a3)及び(a4)の組成比e、f、gについて、 $e/(f+g)$ は100~50/0~50質量%を示すのが好ましく、より好ましくは100~60/0~40質量%である。ベタイン部含有モノマーのベタイン化率(化合物a3の $R_{10}-COOM$ 、あるいは化合物a4の $R_{11}-SO_3M$ のアミン部への付加率、 $R_{10}-COOM/N$ (モル%)、 $R_{11}-SO_3M/N$ (モル%))は40モル%以上を示し、より好ましくは45モル%以上を示す。fとdはそれぞれ0~25質量%を示し、より好ましくは0~20質量%を示す。本発明で用い得る前記化合物(a3)のベタイン部含有モノマー単位のカルボン酸基は酸型のみでなく、その塩を使用しても良く、その塩を単独あるいは、酸型と併用して共重合体してもよい。カルボン酸基の塩としては、例えば、アルカリ金属塩、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等を用いることができる。また、得られる共重合体のカルボン酸基